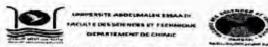


CHAPITRE 4 EQUILIBRE DE COMPLEXATION





1. Définition

Les ions métalliques complexes résultent de l'association d'un cation métallique, qui occupe une position centrale, et d'un certain nombre d'espèces, moléculaire où ionique liées à ce cation que l'on appelle *ligands* ou *coordinats*.

La charge électrique globale d'ion complexe est égale à la somme algébrique des charges de l'ion centrale et de celles des ligands, lorsque ceux-ci sont ioniques.

Remarque: Les liaisons entre l'ion métallique central et les ligands résultent de la mise en commun d'un doublet libre apporté par le ligand (donneur), en utilisant une case vide de l'ion central (accepteur).

Exemple:

$$Ag^+ + 2NH_3 \Leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+$$

La charge peut être neutre, positive ou négative.

2. Nomenclature des complexes

Un certain nombre de règles sont à utiliser :

- * Le nom du complexe doit de terminer par celui de l'ion central, suivi par son degré d'oxydation en chiffre romain.
 - Sans terminaison, si le complexe est cationique ou neutre.
 - Avec terminaison "ate", si le complexe est un anion.
- ** Les coordinats (ligands) sont énoncés en tête, en commençant par les coordinats négatifs affectés par la terminaison "ou", puis en citant les coordinats neutres et positifs sans terminaison.



Ligands courants

Neutres:

H₂O aqua

NH₃ amine

NO nitrosyle

CO carbonyle

NH2CH2CH2NH2 éthylène diamine

Anioniques

F fluoro

Cl chloro

Br bromo

I iodo
OH hydroxo

 O_2 oxo

CN cyano

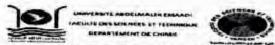
Exemples:

[Co(NH₃)₆]³⁺: ion hexa amine cobalt III.

[Cu(CN)₄]³⁻: ion tetra cyano cuprate I.

[Fe(H₂O)₅OH]²⁺: ion hydroxo pentaqua fer III.





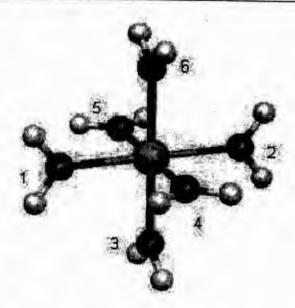


Figure 1: Ion complexe [Fe(H2O)6]3+.

3. Equilibre de complexation

Les réactions en solution pour lesquelles se forment les complexes conduisent à un équilibre chimique, auquel s'applique la loi des équilibres. La constante d'équilibre correspondante est appelée constante de complexation K_c.

Exemple:

$$Hg^{2+} + 4 \Gamma \Leftrightarrow HgL_4^{2-}$$

$$K_c = \frac{\left[HgL_4^{2-}\right]}{\left[Hg^{2+}\right]\Gamma}$$

Kc est la constante de stabilité du complexe.

Ces constantes sont en général très grandes. On utilise alors la constante d'équilibre de la réaction inverse (réaction de dissociation du complexe) qu'on note K_d.

$$K_d = \frac{1}{K_c}$$

$$K_d = \frac{\left[Hg^{2+}\right]\Gamma^{-1}}{\left(HgI_d\right)^{2-}}$$



Remarque: Un complexe est d'autant plus stable que sa constante de dissociation est petite, on peut aussi utiliser la notion de pK telle que : $pK_d = -logK_d$.

4. Permutation de ligands dans les complexes

Ajoutons à une solution de nitrate ferrique quelques gouttes de thiocyanate de potassium KSCN. Le complexe rouge Fe(SCN)²⁺ apparaît :

$$Fe^{3+} + SCN^- \Leftrightarrow FeSCN^{2+}$$
 $K_1 = 100$

L'addition de fluorure de sodium fait apparaître cette coloration :

$$Fe^{3+} + F^- \Leftrightarrow FeF^{2+}$$
 $K_2 = 3.10^5$

Il y a *permutation* de ligand, le complexe avec le ligand fluoro étant plus stable, comme le montre les valeurs des constantes.

On peut former la réaction prépondérante et calculer sa constante, K, telle que :

$$K = \frac{\left[FeF^{2+}\right]SCN^{-}}{\left[F^{-}\right]FeSCN^{2+}} = \frac{\left[FeF^{2+}\right]\left[Fe^{3+}\right]SCN^{-}}{\left[F^{-}\right]\left[Fe^{3+}\right]FeSCN^{2+}} = \frac{K_{2}}{K_{1}} = 3.10^{3}.$$

Cette constante est grande suffisamment pour que la réaction ait lieu (surtout si on utilise un excès de l'ion fluorure).





Programmation C ours Résumés Xercices Contrôles Continus Langues MTU Thermodynamique Multimedia Economie Travaux Dirigés := Chimie Organique

et encore plus..